

Das elektrische Verhalten von AlSb

Justi, Eduard
Lautz, Günter

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 5, 1953, S. 36-47



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Das elektrische Verhalten von AlSb *)

Von Eduard Justi und Günter Lautz

Mit 6 Abbildungen

Summary: In previous papers the authors have reported on the semiconducting character of intermetallic compounds as CdSb. Here they describe similar experiments on AlSb, which should be a semiconductor as saturated chemical compound. The present measurements confirm the semiconducting mechanism of AlSb also in the extrinsic range near room temperature, i. e. a decrease of resistivity with increasing temperature. The accuracy of these measurements and the purity of the AlSb-samples makes it possible to find below the intrinsic range two other activation energies of 0,53 and 0,08 eV, which were unknown hitherto. The positive sign of the thermoelectric force and of the rectifying curve prove that AlSb is a p-type conductor; perhaps the hole conduction is caused in analogy to CdSb by an impurity content of 0,01% Pb in the purest Sb-samples now available.

Rectifying characteristics are measured for both low and high resistivity specimens, depending on different hole concentration. The authors could increase the barrier voltages from about 5 till 12 volts to more than 300 volts. The maximal rectifying ratio obtained is greater than $1 : 10^4$. Specimens with high back voltages show small forward currents and vice versa.

The metallurgical process and the corrosion of AlSb-samples observed but not overcome by Tammann and Rügenbeck are discussed in detail. The present authors observed precipitations of metallic Al on the grain boundaries and supposed that the corrosion by water vapor is starting from these Al-spots and is proceeding by an autocatalytic process. In fact, the corrosion velocity could be lowered by some orders of magnitude by avoiding or removing such precipitations of metallic Al.

In vorhergehenden Veröffentlichungen [I bis III] haben wir am Beispiel des Systems Cd—Sb experimentell nachgewiesen und theoretisch begründet, daß einige binäre Legierungen in engen Konzentrationsbereichen um intermetallische Verbindungen echte Halbleiter sind. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu der gewohnten Korrelation zwischen Ordnungs-Unordnungs-Vorgängen und dem elektrischen Widerstand, beobachtet man doch im allgemeinen um so geringere Widerstandswerte, je höher der Ordnungszustand einer Legierung ausgeprägt ist. Demgegenüber führt beim CdSb und einigen anderen intermetallischen Verbindungen eine geeignete Wärmebehandlung mit zunehmender Ordnung zu einer Widerstandsvermehrung. Dieser Effekt ist in den meisten Fällen mit dem Auftreten eines negativen Widerstands-Temperaturkoeffizienten, also einem Halbleiterverhalten verknüpft. Daß sich in diesen Rahmen auch die Messungen der differentiellen Thermokraft, der Widerstandsänderung im Magnetfeld und des Gleichrichtereffektes einfügen, ist von uns ausführlich diskutiert worden [I bis III].

In der Zwischenzeit berichtete Welker [1] über weitere halbleitende Verbindungen, deren Struktur durch die ausführlichen Untersuchungen von Goldschmidt [2] und Pauling [3] festgelegt ist. So beobachtet man z. B., daß Diamant- bzw. Zinkblende- bzw. Wurtzitgitter und damit ähnliche struktur-

*) Zugleich: „Über die Halbleitereigenschaften intermetallischer Verbindungen IV.“

bedingte physikalische Eigenschaften bei all den Verbindungen des Typus $A_{III}B_V$, $A_{II}B_{VI}$, A_IB_{VII} , wenn Atome der im Index angegebenen Gruppen des Periodischen Systems unter bestimmten Ionenradien-Verhältnissen zu einer überwiegend kovalenten Verbindung zusammentreten. Der der kovalenten Bindung überlagerte, meist kleine heteropolare Bindungsanteil bedingt eine quantenmechanische Resonanzverfestigung. In einer primitiven Vorstellung darf man annehmen, daß hier die Außenelektronen der Verbindungspartner sich gegenseitig an bestimmten Plätzen im Kristallgitter festhalten, wobei der Begriff „an bestimmten Plätzen“ im Sinne der Quantenmechanik *cum grano salis* zu verstehen ist. Die Außenelektronen werden daher für einen eventuellen elektrischen Ladungstransport ausfallen. Die Verbindungen vom Typ $A_{III}B_V$ sollten somit bei tieferen Temperaturen Isolatoren, bei Gitterstörungen und Fremdzusätzen Störstellenhalbleiter sein, wie z. B. beim AlN, das nach den Untersuchungen von Friederich und Mitarbeitern [4, 5] im stöchiometrischen Zustand ein Isolator und nach Tiede [6, 7] durch Zusatz von Si oder Mn aktiviert werden kann.

Die bisher vorliegenden Messungen über die elektrischen Eigenschaften der $A_{III}B_V$ -Stoffe mit Zinkblendegitter, nämlich die von Friederich [4, 5] an AlN, Welker [1] an InSb und AlSb, sowie einige Andeutungen der Brown-Allen Chemical New York [1] über InSb und GaSb bestätigen diese Überlegungen*).

In der vorliegenden Arbeit werden wir über die Herstellung, die metallographischen und röntgenographischen Untersuchungen, sowie über die elektrischen Eigenschaften der intermetallischen Verbindung AlSb berichten, die bekanntlich einen gut ausgeprägten Gleichrichtereffekt aufweist.

1. Die Herstellung der intermetallischen Verbindungen

Im Gegensatz zu dem Mischkristalle bildenden CdSb [9] lassen sich die AlSb-Proben wesentlich einfacher herstellen, da die AlSb-Kristalle nach Guertler und Bergmann [10] höchstens Al in geringen Konzentrationen im Gitter lösen. Weicht also die Zusammensetzung der Legierungsschmelze von der stöchiometrischen Verbindung ab, so bilden sich einzelne AlSb-Kristallite aus, die von der im Überschuß vorhandenen Metallkomponente umgeben sind. Die unerwünschten heterogenen Metallausscheidungen lassen sich durch eine Filtration der Metallschmelze vermeiden**), weil die Verbindung AlSb bei 1080 °C schon erstarrt ist, wenn die Metallkomponenten noch flüssig sind (Al $t_s = 658$ °C; Sb $t_s = 630$ °C).

Geringfügige Schwierigkeiten verursachen die unterschiedlichen Dampfdrucke der einzelnen Metallkomponenten bei Temperaturen über 1000 °C. Man wird daher unter einer Salzsäuremelze arbeiten, eine genügend stark komprimierte Wasserstoff-, Stickstoff- bzw. Edelgasatmosphäre oder abgeschmolzene, evakuierte Gefäße benutzen müssen. Andernfalls treten unkontrollierbare Abweichungen von der Stöchiometrie innerhalb der Schmelze auf, die sich in heterogenen Ausscheidungen einer Komponente im Gefüge des AlSb be-

*) Während des Druckes dieser Arbeit sind von Welker sehr umfangreiche Messungen an den Verbindungen des Typs $A_{III}B_V$ auf der Frühjahrstagung der Nordwestdeutschen Physikalischen Gesellschaft vorgetragen worden.

**) Nach einem Vorschlag von Herrn Dr. Rösner, Düsseldorf.

merkbar machen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Verbindungsbildung ist außerordentlich stark von der Temperatur abhängig. Während zu einem vollständigen Umsatz bei 700 °C noch mehrere Tage erforderlich sind, vollzieht sich die Reaktion bei 1200 °C praktisch innerhalb weniger Minuten. Eine gute Durchmischung der Metallschmelze, z. B. im Felde eines Hochfrequenzofens, vermag die Bildung des AlSb etwas zu beschleunigen.

Wie bei allen intermetallischen Verbindungen kommt es auch beim AlSb wesentlich auf die Reinheit der Ausgangssubstanzen an, wenn man gute Halbleiter zu erhalten wünscht. Im allgemeinen können wir jedoch feststellen, daß eine so außergewöhnlich hohe Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen wie beim Ge beim AlSb nicht zu beobachten ist. Diese Tatsache rührt offenbar von der geringen Löslichkeit anderer Elemente im Gitter des AlSb her. Für die nachstehend beschriebenen elektrischen Untersuchungen haben wir elektrolytisches Al mit einem Reinheitsgrad von 99,99 % und Sb mit einem Reinheitsgrad von 99,96 % der Firma Johnson-Matthey & Co., London, benutzt. Die Hauptverunreinigung im Sb besteht aus 0,01 bis 0,02 % Pb.

Das für das Schmelzen der Legierung verwandte Tiegelmateriale hat ebenso wie die benutzte Schutzatmosphäre einen großen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften des AlSb. Quarz mußten wir als Tiegelmateriale ausscheiden, da im Laufe des Schmelzvorganges eine Reaktion des Al mit dem Quarz einsetzte, die teilweise zu einer völligen Zersetzung des Tiegels führte. Die besten Ergebnisse konnten wir mit Al_2O_3 -Tiegeln oder sehr sauberen Kohletiegeln erzielen. Der Einfluß der verschiedenen Schutzschmelzen und Schutzgase auf die Eigenschaften des AlSb ist unterschiedlich und soll daher bei der Diskussion der einzelnen Effekte mit besprochen werden.

Zur Nachprüfung der Homogenität der so erhaltenen AlSb-Kristalle haben wir metallographische Schliffuntersuchungen vorgenommen. So zeigt die Abb. 1 in 150facher Vergrößerung eine AlSb-Probe, die mit Königswasser geätzt ist. Deutlich sind heterogene Einlagerungen und an den Korngrenzen heterogene Ausscheidungen zu erkennen, die im Zusammenhang mit dem Zustandsdiagramm und nach Mikrohärteprüfungen als Al gedeutet werden können. Die Aufnahme gibt etwa die durchschnittliche Zusammensetzung der AlSb-Probe wieder. Das kann durch die nachstehend diskutierten Gleichrichteruntersuchungen bestätigt werden, die an den Ausscheidungen beim Abtasten mit einer W-Spitze metallische Kennlinien ergeben. Für einen summarischen Effekt, wie z. B. die elektrische Leitfähigkeit, haben diese Ausscheidungen keine



Abb. 1. Schliffbild einer mit Königswasser geätzten AlSb-Probe in 150facher Vergrößerung

Bedeutung, da sie, wie man leicht nachrechnet, zu klein sind, um den elektrischen Widerstand durch metallische Fäden zu vermindern. Demgegenüber aber haben diese Ausscheidungen einen sehr großen Einfluß auf die im nächsten Abschnitt erläuterten Korrosionserscheinungen und auf das chemische Verhalten des AlSb. Diese Auswirkungen sind so bedeutungsvoll, daß wir das ganze Herstellungsverfahren auf eine erhebliche Verminderung dieser Ausscheidungen abstellen müssen.

Zu diesem Zweck versuchen wir die festen AlSb-Kristallite schon bei Temperaturen von 1000 °C von den noch flüssigen Metallanteilen der Einzelkomponenten zu trennen. Das kann durch Filtration geschehen. Schneller und einfacher aber erfolgt diese Trennung durch rasches Herausziehen der festen Kristalle aus der Schmelze und plötzliches Abschrecken. Der thermodynamische Gleichgewichtszustand kann bei diesen AlSb-Proben durch eine anschließende Wärmebehandlung über mehrere Tage wieder hergestellt werden. Erwartungsgemäß zeigt der herausgenommene Anteil eine wesentlich bessere Homogenität im Schliffbild und im elektrischen Verhalten, während der zurückbleibende Anteil der Schmelze viel schlechtere Halbleitereigenschaften aufzeigt.

Der günstige Effekt dieses Verfahrens hat dreierlei Ursachen:

1. Verunreinigungen niedrigeren Schmelzpunktes bleiben zum größten Teil in der flüssigen Phase zurück.
2. Noch flüssiges Al bzw. Sb können abtropfen.
3. Auf Zwischengitterplätzen eingelagertes Al kann bei der schnellen Abkühlung nicht an den Korngrenzen ausgesondert werden; freilich besteht hier die Gefahr einer nachträglichen Al-Ausscheidung bei späterer starker Erwärmung.

Die Abb. 2 zeigt deutlich, daß gegenüber der Abb. 1 eine Verminderung der heterogenen Al-Ausscheidungen um wenigstens eine Zehnerpotenz erreicht ist. Natürlich kann eine quantitative Aussage bei einer Beschränkung auf einen einzigen Querschnitt nicht gemacht werden, doch ist ein qualitativer Anhalt gegeben.

Daß die in dem Schliffbild einheitlich erscheinenden Flächen tatsächlich auch AlSb-Kristallite sind, beweist die in der Abb. 3 wiedergegebene Debye-Scherrer-Aufnahme der pulverisierten Legierung.

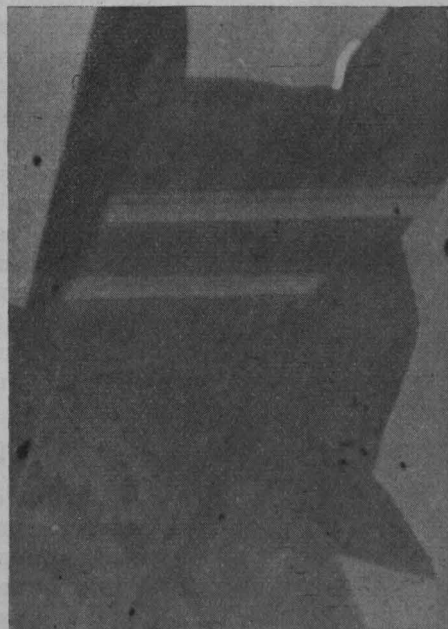


Abb. 2. Schliffbild einer abgeschreckten und aus der Schmelze gezogenen AlSb-Probe mit geringen heterogenen Al-Ausscheidungen. Die kleinen schwarzen Flecken sind Poren innerhalb der Probe. 150fach vergrößert, mit Königswasser geätzt

Die Indizes der einzelnen Reflexe sind an den entsprechenden Linien eingetragen. Die Gitterkonstante des Zinkblendetyp-Gitters vom AlSb beträgt nach der Auswertung dieser Aufnahme $a = 6,13 \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit anderen Literaturwerten. Sämtliche Röntgenreflexe können dem AlSb zugeordnet werden. An keiner Stelle ist eine Andeutung für Al- oder Sb-Linien vorhanden. Auch dieses Ergebnis deutet auf die weitgehende Homogenität der Proben hin.

Um sicher zu sein, daß das AlSb durch die Herstellung nicht weiter verunreinigt worden ist, sind von einzelnen Versuchsproben sehr sorgfältige spektroskopische Analysen durchgeführt worden. Dabei waren außer den bereits erwähnten 0,01 bis 0,02 % Pb keine größeren Fremdstoffkonzentrationen zu beobachten. Da außerdem die quantitative chemische Analyse den stöchiometrischen Sb-Gehalt der AlSb-Proben bestätigt, dürfen wir sicher sein, daß die nachstehend beschriebenen Eigenschaften wirklich dem AlSb zukommen und nicht durch grobe Verunreinigungen oder Strukturabweichungen vorgetäuscht werden.

2. Die Korrosion des AlSb

Werden die AlSb-Kristalle durch einfaches Zusammenschmelzen und anschließende langsame Abkühlung gewonnen, so beobachtet man an diesen Proben eine geringe Korrosionsbeständigkeit. Die Kristalle überziehen sich z. B. an feuchter Luft sehr schnell mit einer schwarzen pulverigen Schicht, die sich oft schon nach Stunden leicht abwischen läßt. Als Ursache für diese Veränderung können eine allotrope Umwandlung der intermetallischen Verbindung selbst oder chemische Einflüsse maßgebend sein. Nach Aussagen des Zustandsdiagrammes und einiger Röntgenuntersuchungen müssen wir die erste Deutungsmöglichkeit einer inneren Gefügeumwandlung verneinen. Vielmehr scheint von außen her eine chemische Zersetzung langsam in das Innere des Materials vorzudringen. Nach den experimentellen Untersuchungen von Tammann und Rühnbeck [11] und eigenen Beobachtungen ist die Geschwindigkeit, mit der diese Zersetzung fortschreitet, stark vom Herstellungsverfahren und von der Reinheit der Proben abhängig. Die Kristalle mit größeren heterogenen Al-Ausscheidungen zeigen eine wesentlich schnellere Zerrieselung als die Proben mit geringeren Al-Einschlüssen an den Korn-

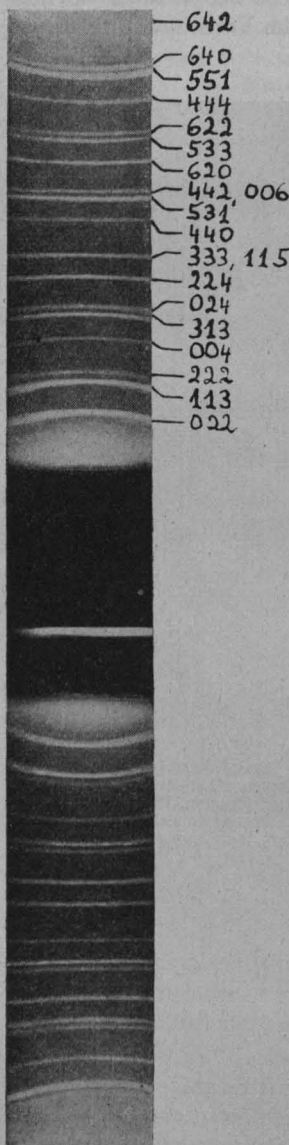


Abb. 3. Debye-Scherrer-Aufnahme einer AlSb-Legierung mit Indizierung der Reflexe. Die Linienintensitäten erscheinen im Druck nicht in ihrem wahren Verhältnis zueinander

grenzen. So zerfällt die Probe, deren Schliffbild in der Abb. 1 wiedergegeben ist, an Luft mit einem relativen Feuchtigkeitsgehalt von 60% bei Zimmertemperatur innerhalb 100 Stunden vollständig, während die Probe, deren Schliffbild in der Abb. 2 dargestellt ist, sich unter den gleichen Bedingungen praktisch so lange hält, daß quantitative Angaben noch nicht möglich sind. Diese Erscheinung der Zerrieselung ist von mehreren intermetallischen Verbindungen her bekannt und tritt auch dann auf, wenn die Ausgangssubstanzen für sich jeweils an feuchter Luft beständig sind. Um zu entscheiden, ob es sich bei dem beobachteten Angriff der Oberfläche um eine Oxydation oder mehr um eine Hydratisierung handelt, haben wir einzelne Bruchstücke längere Zeit im trockenen Sauerstoffstrom gehalten. Dabei ergab sich auch nach mehreren Stunden keine Veränderung der Legierungsoberfläche. Das Überleiten von Wasserdampf hingegen zeigte innerhalb einer Stunde eine vollständige Zersetzung des AlSb bis zu einem grauschwarzen Pulver. Die Debye-Scherrer-Aufnahme dieses Pulvers läßt überhaupt keine Linie erkennen. Daraus ist zu schließen, daß die Korngröße der Pulverteile so gering ist, daß sich in den Einzelteilchen keine Röntgeninterferenzen mehr ausbilden können.

Nach der Arbeit von Tammann und Rührenbeck und unseren eigenen Beobachtungen ergibt sich für den Mechanismus der Zersetzung folgendes Bild: Im allgemeinen überzieht sich das Al als kompaktes Material mit einer dünnen Oxydschicht, die es vor dem weiteren Angriff schützt. Diese einheitliche Schutzschicht kann sich beim AlSb nicht ausbilden; hier setzt sich vielmehr das Al mit dem Wasser der feuchten Luft zu einem schwammartigen, wasserhaltigen Hydroxyd um. Dabei wird der Gitterverband allmählich gesprengt, und das Sb bleibt als schwarzer Pulveranteil zurück. Um diese Zersetzung auszuschalten, braucht man also nur den Feuchtigkeitsangriff auf das AlSb zu unterbinden, eine Folgerung, die in Übereinstimmung mit unseren Experimenten steht. Um den außerordentlich großen Einfluß von heterogenen Al-Ausscheidungen auf die Zerfallsgeschwindigkeit zu deuten, müssen wir wohl annehmen, daß die beobachtete Zerrieselung von den Korngrenzen mit Al-Ausscheidungen her ihren Ausgang nimmt und autokatalytisch weiterschreitet. Die Reaktionsgeschwindigkeit scheint durch diesen Vorgang gegenüber der bei der Zersetzung einer reinen AlSb-Probe ohne Ausscheidungen erheblich vergrößert zu sein. Aus diesem Grunde lassen sich beständigere Kristalle gewinnen, wenn man durch eine Abänderung des Herstellungsverfahrens die heterogenen Al-Ausscheidungen vermindert.

3. Die elektrischen Konstanten des AlSb

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, der differentiellen Thermokraft und der Widerstandsänderung im Magnetfeld wird durch die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Korrosionserscheinungen der AlSb-Proben erschwert. Im allgemeinen haben wir nur solche Proben näher untersucht, die infolge ihrer geringen Ausscheidungen eine gute Konstanz der elektrischen Größen gewährleisten. Durch sorgfältige Vermeidung jedes Feuchtigkeitseinflusses konnten die Messungen an den einzelnen Proben reproduzierbar gestaltet werden. Über die üblichen Vorversuche bezüglich

der Homogenität der Substanzen, das Ohmsche Verhalten u. a. sei auf unsere ausführlichen Darstellungen [I bis III] verwiesen. Die Streuung der einzelnen Leitfähigkeits- und Thermokraftwerte von Probe zu Probe ist wie bei allen Halbleitern verhältnismäßig groß. Dieser Effekt ist wohl auf die verschiedenen großen Störstellenkonzentrationen zurückzuführen. So wurden bei Zimmertemperatur Widerstandswerte zwischen 10^{-2} und $400 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ beobachtet.

Abb. 4 zeigt einen Ausschnitt aus der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ an einer relativ hochreinen, d. h. reinen Probe im

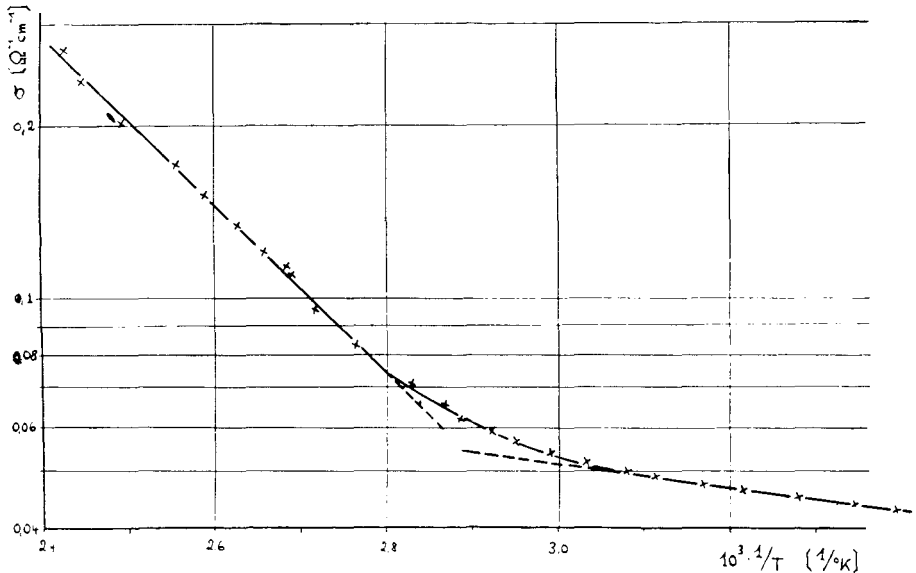


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit einer AlSb-Probe.

Störleitungsgebiet. Wie man der Darstellung entnimmt, ist der Zusammenhang zwischen σ und T durch die Überlagerung zweier Exponentialfunktionen wie bei einem Halbleiter mit zwei Aktivierungsenergien gegeben. Dabei ergeben sich die Werte $0,08 \text{ eV}$ für das niedrige und $0,53 \text{ eV}$ für das höhere Störstellenniveau. Der relativ hohe spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur ermöglicht es, dem AlSb noch geeignete Zusätze zuzulegiere, um z. B. die Gleichrichtereigenschaften durch gewünschte Störstellenkonzentrationen zu verbessern.

Nachdem die Leitfähigkeitsmessungen ergeben haben, daß das AlSb ein echter Halbleiter ist, interessiert sein Leitungstyp. Neben den Halleffekt-Messungen können die differentiellen Thermokräfte der einzelnen Proben über das Vorzeichen der Ladungsträger aussagen. Das von uns untersuchte AlSb ist ein Defekthalbleiter. Die Störniveaus werden in erster Linie durch die bereits erwähnten Pb-Verunreinigungen des Sb verursacht, wie die nachfolgende Betrachtung nahelegt.

Nach der Zusammenstellung der im Zinkblendetyp-Gitter auftretenden „Ionenradien“ in kovalenten Bindungen von Pauling werden die Pb-Atome bevorzugt auf Sb-Plätzen im Kristallgitter des AlSb eingebaut, wie wir es auch zur Deutung der Defektleitung im CdSb annehmen mußten [II, III]. Ersetzt aber ein Pb-Atom mit seinen vier Außenelektronen ein Sb-Atom mit fünf Außenelektronen, so fehlt ein Elektron in der Umgebung der Störstelle gegenüber dem ungestörten Kristall. In dieser Weise kann man die Defektleitung des AlSb zu erklären versuchen.

Die Beweglichkeit der Defektelektronen haben wir durch Messungen der magnetischen Widerstandsänderung abgeschätzt. Es ergaben sich Werte von 600 bis 800 cm²/V · sec bei Zimmertemperatur. Auch hier variieren die Werte für die Beweglichkeit je nach der Vorbehandlung und Herstellung und damit je nach der Störstellenkonzentration in den AlSb-Kristallen. Setzt man die aus den Widerstandsänderungen im Magnetfeld gewonnenen Beweglichkeiten in die Leitfähigkeitsformel ein, so ergeben sich Störstellenkonzentrationen von 10¹⁵ bis 10¹⁷ Ladungsträger/cm³.

4. Die Gleichrichter-Eigenschaften des AlSb

Die experimentellen Befunde über den Leitungstyp unseres AlSb werden durch Gleichrichteruntersuchungen bestätigt. Tastet man eine Kristallbruchfläche mit einer W-Spitze ab, so ergeben sich *p*-Typ-Charakteristiken, wie sie z. B. auch von Welker [I] ausgemessen worden sind. Zur quantitativen Auswertung des Gleichrichtereffektes haben wir sowohl dynamische als auch statische Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Bezüglich der experimentellen Anordnung bei der Wechselstrommessung sei auf unsere vorhergehenden Veröffentlichungen über das CdSb verwiesen [II, III]. Um die Null-Lagen der Strom-Spannungsachsen auf dem Bild des Braunschen Rohres festzuhalten, sind diese bei jeder dynamisch aufgenommenen Kennlinie mit photographiert worden. So ist eine genauere Zuordnung der Lage des Knickpunktes innerhalb der Charakteristik zu dem Achsen-Nullpunkt möglich.

Als Beispiel zeigt die Abb. 5 eine dynamisch aufgenommene Kennlinie mit einphotographiertem Achsenkreuz. Auf der Sperrseite ist die Kennlinie infolge des geringen Sperrstromes zu einem großen Teil von der Spannungsachse überdeckt. Die Sperrspannung liegt bei dieser hochohmigen Probe über 75 V, doch bleibt die Kennliniensteilheit im Flußgebiet infolge des großen Bahnwiderstandes mit 6 μ A/V bei 10 V relativ gering. Bei diesem Versuch ist eine frische Bruchfläche eines AlSb-Kristalls mit einer W-Spitze von 10 μ Durchmesser abgetastet worden. Die Rückseite der Probe war elektrolytisch rhodiniert und auf einen Messingstift aufgelötet.

Im Gegensatz zu dem Verhalten der hochohmigen AlSb-Probe der Abb. 5 zeigt die Abb. 6 eine statisch aufgenommene Kennlinie an einem AlSb-Kristall, die geringere Sperrspannungen, aber höhere Flußsteilheiten besitzt. Letztere beträgt z. B. 2.5 mA/V bei 2 V.

Zum Vergleich haben wir in der Abb. 5 eine handelsübliche Sylvania-Ge-Diode angegeben. Die Flußsteilheiten unterscheiden sich um den Faktor 2.

Auch hier wurden beim AlSb frische Kristallbruchflächen von einer W-Spitze abgetastet, ohne daß irgendwelche Oberflächenbehandlungen oder Formierungs-Prozesse vorgenommen worden sind.

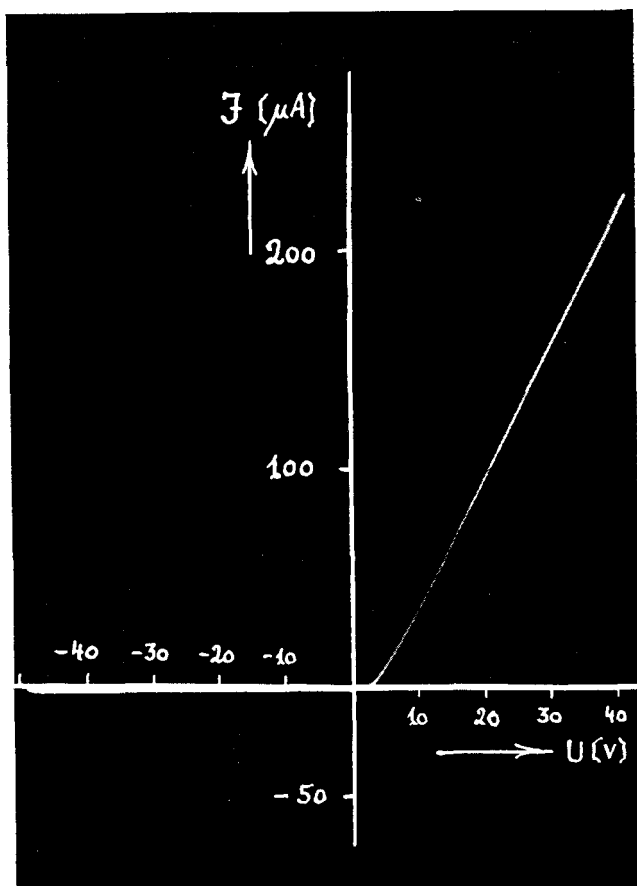


Abb. 5. Dynamisch aufgenommene Gleichrichtercharakteristik einer hochohmigen AlSb-Probe. Die Kennlinie wird auf der Flußseite durch den Schirmrand des Braunschens Rohres begrenzt; die angegebenen Zahlenwerte sind Effektivwerte.

Auffallend ist der große Einfluß des Herstellungsverfahrens auf die Gleichrichter-Kennlinien. So konnten wir rein empirisch feststellen, daß die Sperrspannungen von der Wahl der Schutzschmelze oder des Schutzgases beim Zusammenschmelzen des AlSb abhängen. Unter geeigneten Bedingungen können so an einzelnen Kristallen die Sperrspannungen von 15 V bis über 300 V gesteigert werden. Gerade diese Proben zeigen aber im allgemeinen ein relativ geringes Richtverhältnis von etwa 1:2000. Wesentlich bessere Richtverhältnisse ergeben sich mit Stickstoff oder Argon als Schutzgas und Al_2O_3 als Tiegelmateriale. Dabei können an einzelnen Kristallen Werte bis zu 1:10000 erreicht werden, doch bleiben die Flußsteilheiten bei diesen Proben noch sehr klein.

Besonders gute Gleichrichtereigenschaften lassen sich dann erreichen, wenn man durch mehrmaliges Aufschmelzen und schnelles Herausziehen der Kristalle aus der flüssigen Schmelze für eine hinreichende Ausseigerung der stets noch vorhandenen Verunreinigungen sorgt. So zeigen z. B. die Kennlinien

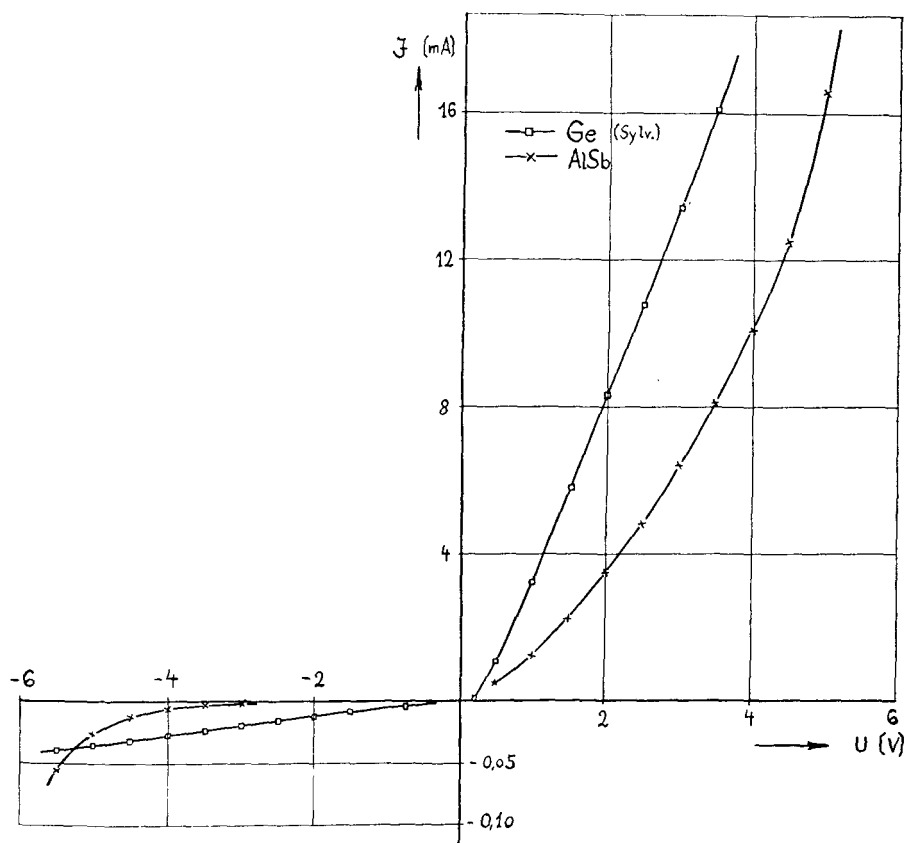


Abb. 6. Statisch aufgenommene Gleichrichter-Charakteristik einer niederohmigen AlSb-Probe. Zum Vergleich ist die Charakteristik einer Ge-Diode angegeben.

des herausgenommenen Teiles einer AlSb-Schmelze wesentlich höhere Sperrspannungen und Richtverhältnisse als der im Tiegel verbliebene Anteil. Infolge dieser außerordentlich großen Beeinflussung des Gleichrichterverhaltens durch kleine Verunreinigungen und Änderungen der Vorbehandlung der AlSb-Kristalle ist es verständlich, daß die Sperrspannungen sehr stark von Probe zu Probe streuen. Doch kann man ähnlich wie beim Ge und Si durch eine Gleichstromformierung mit Stromfluß in Sperrichtung oft nicht unbeträchtliche Erhöhungen der Sperrspannung an einer Probe erreichen.

Nach dem Auftreten der Korrosionserscheinungen an den in feuchter Luft liegenden AlSb-Kristallen kann man versucht sein, die chemische Veränderung der Oberfläche als für den Gleichrichtereffekt entscheidend anzunehmen.

Nach unseren Versuchen scheint aber gerade die Korrosion eine Verschlechterung der Gleichrichtereigenschaften zu bringen. So zeigen Kristalle mit sichtbaren, schwarzen, korrodierten Schichten bedeutend schlechtere Richtverhältnisse und Sperrspannungen. Hier erhält man erst dann gute Kennlinien, wenn der Spitzendruck so stark erhöht wird, daß die W-Spitze die schwarze Oberflächenschicht vollständig durchdringt und mit der reinen Legierung Kontakt bekommt. Nun könnte es noch sein, daß sehr dünne Schichten einen günstigen Einfluß auf die Gleichrichtung ausüben. Demgegenüber zeigen aber unsere Versuche, daß die Kennlinien von evakuierten AlSb-Dioden zum Teil bessere Ergebnisse zeigen als die an Luft ausgemessenen [12].

Die praktische Verwendbarkeit von Spitzen- und Flächengleichrichtern wird durch die Erwärmung bei größerer Leistungsaufnahme stark begrenzt. Mit zunehmender Temperatur nehmen im allgemeinen die Fluß- und Sperrströme in einem solchen Verhältnis zu, daß insgesamt eine Verschlechterung der Gleichrichtung resultiert. In diesem Zusammenhang sind Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit des Gleichrichtereffektes am AlSb von Bedeutung. So zeigen unsere Messungen entgegen dem vom Ge her bekannten Verhalten keine exponentielle Zunahme des Sperrstromes, sondern eine wesentlich geringere Temperaturabhängigkeit. Auch nehmen die Diffusionsspannungen mit zunehmender Temperatur ab, ein Effekt, der für die Gleichrichtung kleiner Spannungen bedeutsam ist [12].

Zusammenfassung

In Fortführung der Untersuchungen über die Halbleitereigenschaften intermetallischer Verbindungen wird in der vorliegenden Arbeit über das elektrische und chemische Verhalten des AlSb berichtet. Die Messungen der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes führen im Störleitungsgebiet auf zwei Störniveaus mit Aktivierungsenergien von 0,53 und 0,08 eV. Thermokraftmessungen und Gleichrichteruntersuchungen zeigen, daß das vorliegende AlSb ein Defekt-Halbleiter ist, wobei die Defektelektronen-Konzentration wahrscheinlich auf einen Pb-Gehalt von 0,01 bis 0,02 % im spektroskopisch reinen Ausgangs-Antimon zurückzuführen ist.

Die Gleichrichter-Charakteristiken des korrosionsbeständigen AlSb zeigen je nach der Defektelektronen-Konzentration das von hoch- und niederohmigen Germaniumproben her bekannte Verhalten. Qualitativ ist stets eine hohe Sperrspannung mit einem großen Flußwiderstand und umgekehrt verknüpft. Über die bisher in der Literatur bekannten Eigenschaften hinaus konnten die Sperrspannungen von 5 bis 15 V auf über 300 V und die Richtverhältnisse über $1 : 10^4$ gesteigert werden.

Eine ausführliche Diskussion beschäftigt sich in der vorliegenden Arbeit mit der Korrelation zwischen den elektrischen und den chemischen Eigenschaften, insbesondere der Korrosion des AlSb. Beim gewöhnlichen Zusammenschmelzen der Einzelkomponenten entstehen meist Kristallite mit heterogenen Al-Ausscheidungen an den Korngrenzen. Diese bilden den Ausgangspunkt für eine Hydratisierung der Proben, die dann autokatalytisch fortschreitet und eine baldige Zerrieselung des ganzen Schmelzkörpers bewirkt. Durch geeignete

Herstellungsverfahren lassen sich diese heterogenen Ausscheidungen so weit vermindern, daß eine Herabsetzung der Zersetzungsgeschwindigkeit um mehrere Zehnerpotenzen erreicht wird. Das so gewonnene AlSb zeichnet sich durch seine guten elektrischen Eigenschaften vor anderen Proben aus.

Abschließend möchten wir Herrn Prof. Kohler und Herrn Prof. Schottky für zahlreiche interessante Hinweise herzlichst danken. Ferner danken wir Herrn cand. phys. Bruns für die metallographischen und röntgenographischen Aufnahmen. Herrn Prof. Mannkopff sind wir für seine sorgfältigen spektroskopischen Analysen unserer intermetallischen Verbindungen zu größtem Dank verpflichtet.

Literatur

- [I] E. Justi u. G. Lautz, Z. f. Naturf. **7a** (1952), S. 191.
- [II] E. Justi u. G. Lautz, Z. f. Naturf. **7a** (1952), S. 602.
- [III] E. Justi u. G. Lautz, Abhandlungen der Braunschweigischen Wiss. Ges. IV, (1952), S. 107.
- [1] H. Welker, Z. f. Naturf. **7a** (1952), S. 744.
- [2] V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VIII, Oslo 1927, Verlag Jacob Dübward.
- [3] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Conwell Univ. Press 1948, Ithaca, New York.
- [4] E. Friederich, Z. f. Phys. **31** (1925), S. 813.
- [5] E. Friederich u. L. Sittig, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), S. 293.
- [6] E. Tiede, Ber. chem. Ges. **61**, 1568 (1928); DRP. 739390 u. 739335.
- [7] E. Tiede, DRP. angemeldet B 188376/188377.
- [8] Chemical Week vom 2. I. 1953.
- [9] Z. B. M. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin 1936, Springer-Verlag.
- [10] W. Guertler u. A. Bergmann, Z. f. Metallkunde **25** (1933), S. 82.
- [11] G. Tammann u. A. Rührenbeck, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), S. 288.
- [12] G. Heise, Diplomarbeit Braunschweig 1953.